

(19)世界知的所有権機関  
国際事務局(43)国際公開日  
2002年9月19日 (19.09.2002)

PCT

(10)国際公開番号  
WO 02/072719 A1

(51)国際特許分類: C09D 11/00, B41J 2/01, B41M 5/00

(SOGA,Mamoru) [JP/JP]; 〒584-0082 大阪府富田林市向陽台2-5-15 Osaka (JP). 荒瀬秀和 (ARASE,Hidekazu) [JP/JP]; 〒812-0013 福岡県福岡市博多区博多駅東3-3-12-7 O6 Fukuoka (JP). 松尾浩之 (MATSUO,Hiroyuki) [JP/JP]; 〒572-0089 大阪府寝屋川市香里西之町11-9 Osaka (JP). 立川雅一郎 (TATEKAWA,Masaichiro) [JP/JP]; 〒562-0001 大阪府箕面市箕面8-13-11 Osaka (JP).

(21)国際出願番号: PCT/JP02/02220

(22)国際出願日: 2002年3月8日 (08.03.2002)

(25)国際出願の言語: 日本語

(26)国際公開の言語: 日本語

(30)優先権データ:

特願2001-064473 2001年3月8日 (08.03.2001) JP

特願2001-064477 2001年3月8日 (08.03.2001) JP

特願2001-291002 2001年9月25日 (25.09.2001) JP

特願2001-291017 2001年9月25日 (25.09.2001) JP

(74)代理人: 前田弘, 外(MAEDA,Hiroshi et al); 〒550-0004 大阪府大阪市西区朝本町1丁目4番8号太平ビル Osaka (JP).

(81)指定国(国内): CN, JP, US.

(71)出願人(米国を除く全ての指定国について): 松下電器産業株式会社 (MATSUSHITA ELECTRIC INDUSTRIAL CO., LTD.) [JP/JP]; 〒571-8501 大阪府門真市大字門真1006番地 Osaka (JP).

添付公開書類:  
— 国際調査報告書

(72)発明者; および

(75)発明者/出願人(米国についてのみ): 曾我眞守

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイドスノート」を参照。

(54)Title: INKJET RECORDING INK, AND CARTRIDGE AND RECORDING DEVICE HAVING SAID INK

(54)発明の名称: インクジェット記録用インク並びに該インクを備えたカートリッジ及び記録装置

(57)Abstract: An ink for inkjet recording containing a coloring material, a humectant, a penetrant, water and a water-soluble substance which undergo polycondensation in a state wherein the water is freed (for example, a hydrolyzable organic silicon compound, wherein the ink further contains a gelation suppressing agent which prevents the water-soluble substance from gelling in water, or has a pH of 8 to 12.

(57)要約:

色材と、保湿剤と、浸透剤と、水と、この水がない状態で縮重合反応する水溶性物質(例えば加水分解性シラン化合物)とを含有するインクにおいて、その水溶性物質が水中でゲル化するのを抑制するゲル化抑制剤を含有させるか、又は、インクのpHを8~12に設定する。

WO 02/072719 A1

## 日月 糸田 書

## インクジェット記録用インク並びに該インクを備えたカートリッジ及び記録装置

## 技術分野

本発明は、インクジェット記録に好適なインクジェット記録用インク並びに該インクを備えたカートリッジ及び記録装置に関する技術分野に属する。

## 背景技術

従来より、インクジェット記録に用いられるインクとしては、染料や顔料等の色材と、保湿剤と、浸透剤と、水とを含有したものがよく知られている。ところが、上記色材を含有したインクにより記録紙等の記録媒体上に画像を形成すると、その画像の耐水性が問題となる。特に染料を含有したインクにより普通紙（広範な市販の紙で、とりわけ電子写真方式の複写機に用いられる紙であって、インクジェット記録用として最適な構造、組成、特性等を有するように意図して製造されてはいない紙）に記録した場合には、耐水性が非常に悪くなる。

そこで、従来、例えば特開平10-212439号公報、特開平11-293167号公報及び特開平11-315231号公報に示されているように、加水分解性シラン化合物（有機ケイ素化合物）を含有させることにより、記録媒体上の画像の耐水性を向上させるようになることが提案されている。すなわち、インク滴が記録媒体上に付着してそのインク滴中の水等の溶媒が蒸発したり記録媒体内に浸透したりしたときに、上記シラン化合物が縮重合反応し、この縮重合反応したシラン化合物が色材を取り囲むため、記録媒体上の画像が水に濡れても、色材がその水中に染み出すことはなく、その画像の耐水性が向上する。

しかしながら、上記のような加水分解性シラン化合物を含有するインクでは、長期保存性が悪いという問題がある。すなわち、シラン化合物を含有するインクは、通常、中性である（pH 7程度である）ため、長期に亘って空気中の二酸化炭素を吸収し続

けると、インクが酸性に変化し、このようにインクが酸性になると、上記シラン化合物が水中において徐々に縮重合反応等によりゲル化してしまう。特に70°C程度の高温環境下で保存すると、シラン化合物の水中でのゲル化がより一層促進される。このようにシラン化合物がゲル化したインクを用いて記録を行った場合、インク粘度の上昇によりインク滴の吐出不良が生じて画質が低下するとともに、既にある程度のシラン化合物が反応してしまった状態では、インク滴が記録媒体上に付着してそのインク滴中の水が蒸発したり記録媒体内に浸透したりしたときに、縮重合反応により色材を十分に取り囲むことができず、記録媒体上の画像の耐水性も低下する。

本発明は斯かる点に鑑みてなされたものであり、その目的とするところは、上記加水分解性シラン化合物のような、水がない状態で縮重合反応する水溶性物質を含有するインクを長期保存後に用いて記録を行った場合でも、画質の低下を抑制するとともに、画像の耐水性を高レベルに維持できるようにすることにある。

#### 発明の開示

上記の目的を達成するために、本発明では、インクに、水溶性物質が水中でゲル化するのを抑制するゲル化抑制剤を含有させるか、又は、インクのpHを8~12に設定するようにした。

具体的には、第1の発明では、色材と、保湿剤と、浸透剤と、水と、この水がない状態で縮重合反応する水溶性物質とを含有するインクジェット記録用インクを対象として、上記水溶性物質が水中でゲル化するのを抑制するゲル化抑制剤を含有するものとする。

このことにより、インクが長期保存中に二酸化炭素の吸収により酸性に変化したとしても、ゲル化抑制剤が水溶性物質の水中でのゲル化を抑制するため、水溶性物質の縮重合反応が抑制されてインク粘度の上昇が抑えられる。したがって、このインクを長期保存後に用いて記録を行った場合でも、インク滴の吐出不良が生じることはなく、しかも、インク滴が記録媒体上に付着してそのインク滴中の水が蒸発したり記録媒体内に浸透したりしたときには、水溶性物質が縮重合反応により色材を取り囲む。よっ

て、このインクを長期保存後に用いて記録を行った場合でも、画質の低下を抑制することができるとともに、画像の耐水性を高レベルに維持することができる。

第2の発明では、上記第1の発明において、水溶性物質は、加水分解性シラン化合物であるものとする。

すなわち、シラン化合物は耐水性を向上させる点で非常に好ましく、第1の発明の作用効果を有效地に発揮させることができる。

第3の発明では、上記第2の発明において、ゲル化抑制剤は、アセチルアセトン又はその誘導体であるものとする。

こうすることで、アセチルアセトン又はその誘導体の酸素と、シラン化合物の活性部分とが水素結合するので、シラン化合物のゲル化を確実に抑えることができる。一方、インク滴が記録媒体上に付着してそのインク滴中の水が蒸発したり記録媒体内に浸透したりしたときには、上記水素結合が切れてアセチルアセトン又はその誘導体は蒸発したり記録媒体内に浸透したりして、シラン化合物は確実に縮重合反応をする。よって、ゲル化抑制剤として最適なものとすることができる。

第4の発明では、上記第3の発明において、アセチルアセトン誘導体は、アセチルアセトナト錯体又は対称面を有するアセチルアセトン誘導体であるものとする。

このことにより、シラン化合物の活性部分と結合し易い誘導体が得られる。特に対称面を有するアセチルアセトン誘導体は、シラン化合物の活性部分が、通常、一列に並ぶので、その活性部分とかなり結合し易くなる。

第5の発明では、上記第2の発明において、ゲル化抑制剤の含有量は、加水分解性シラン化合物に対して質量百分率で0.1～30%に設定されているものとする。

すなわち、ゲル化抑制剤のシラン化合物に対する含有量は、0.1%よりも少ないと、シラン化合物のゲル化を十分に抑制することができなくなる一方、30%よりも多いと、インク滴が記録媒体上に付着してそのインク滴中の水が蒸発したり記録媒体内に浸透したりしたときにおいてシラン化合物の縮重合反応がゲル化抑制剤により阻害され易くなるので、0.1～30%に設定している。よって、この発明により、長期に亘って極めて高い耐水性を維持することができる。

第6の発明では、色材と、保湿剤と、浸透剤と、水と、この水がない状態で縮重合反応する水溶性物質とを含有するインクジェット記録用インクを対象として、pHが8～12に設定されているものとする。

すなわち、インクのpHは、8よりも小さないと、インクが長期保存中に二酸化炭素の吸収により酸性に変化し、このことで水溶性物質が水中で容易にゲル化してしまう一方、12よりも大きいと、記録装置においてインクを記録媒体に吐出させるインクジェットヘッド等を構成する樹脂や金属材料を腐食させたり劣化させたりするので、8～12に設定している。したがって、インクのpHを8～12に設定することにより、インクジェットヘッド等を構成する樹脂や金属材料の腐食や劣化を抑制しつつ、インクが長期保存後に酸性に変化するのを防止することができ、インクのゲル化を抑制することができる。この結果、このインクを長期保存後に用いて記録を行った場合でも、インク滴の吐出不良が生じることはなく、しかも、インク滴が記録媒体上に付着してそのインク滴中の水が蒸発したり記録媒体内に浸透したりしたときには、水溶性物質が縮重合反応により色材を取り囲む。よって、第1の発明と同様に、インクを長期保存後に用いて記録を行った場合でも、画質の低下を抑制することができるとともに、画像の耐水性を高レベルに維持することができる。

第7の発明では、上記第6の発明において、水溶性物質は、加水分解性シラン化合物であるものとする。このことで、第6の発明の作用効果を有効に発揮させることができる。

第8の発明では、上記第6の発明において、無機アルカリ又は有機塩基の含有により、pHが8～12に設定されているものとする。

こうすることで、インクのpHを8～12に容易に設定することができるとともに、二酸化炭素を吸収してもインクのpHを変化させないようにする緩衝液を得ることもできる。

第9の発明は、色材と、保湿剤と、浸透剤と、水と、この水がない状態で縮重合反応する水溶性物質とを含有するインクジェット記録用インクを備えたカートリッジの発明であり、この発明では、上記インクは、上記水溶性物質が水中でゲル化するのを

抑制するゲル化抑制剤を含有するものとする。

この発明により、第1の発明と同様の作用効果が得られる。

第10の発明では、色材と、保湿剤と、浸透剤と、水と、この水がない状態で縮重合反応する水溶性物質とを含有するインクジェット記録用インクを備えたカートリッジを対象として、上記インクのpHが8～12に設定されているものとする。

のことにより、第6の発明と同様の作用効果が得られる。

第11の発明は、色材と、保湿剤と、浸透剤と、水と、この水がない状態で縮重合反応する水溶性物質とを含有するインクジェット記録用インクを備え、該インクを記録媒体に吐出して記録を行う記録装置の発明であり、この発明では、上記インクは、上記水溶性物質が水中でゲル化するのを抑制するゲル化抑制剤を含有するものとする。

この発明により、第1の発明と同様の作用効果が得られる。

第12の発明では、色材と、保湿剤と、浸透剤と、水と、この水がない状態で縮重合反応する水溶性物質とを含有するインクジェット記録用インクを備え、該インクを記録媒体に吐出して記録を行う記録装置を対象として、上記インクのpHが8～12に設定されているものとする。

こうすることで、第6の発明と同様の作用効果が得られる。

#### 図面の簡単な説明

図1は、本発明の実施形態に係るインクジェット記録用インクを備えたインクジェット式記録装置を示す概略斜視図である。

図2は、上記インクジェット式記録装置のインクジェットヘッドの部分底面図である。

図3は、図2のIII-III線断面図である。

図4は、図2のIV-IV線断面図である。

#### 発明を実施するための最良の形態

図1は、本発明の実施形態に係るインクジェット記録用インクを備えたインクジェ

ット式記録装置Aを概略的に示し、この記録装置Aは、上面に上記インクを有するインクカートリッジ35が装着されかつ該インクを後述の如く記録媒体としての記録紙41に吐出するインクジェットヘッド1を備えている。このインクジェットヘッド1はキャリッジ31に支持固定され、このキャリッジ31には、図示を省略するキャリッジモータが設けられ、このキャリッジモータにより上記インクジェットヘッド1及びキャリッジ31が主走査方向（図1及び図2に示すX方向）に延びるキャリッジ軸32にガイドされてその方向に往復動するようになっている。このキャリッジ31、キャリッジ軸32及びキャリッジモータにより、インクジェットヘッド1と記録紙41とを主走査方向に相対移動させる相対移動手段が構成されている。

上記インクカートリッジ35は、容器内に上記インクが収容されたものであって、インクジェットヘッド1に対して着脱可能に構成されており、容器内のインクがなくなったときに、新しいものと交換することが可能になっている。

上記記録紙41は、図示を省略する搬送モータによって回転駆動される2つの搬送ローラ42に挟まれていて、この搬送モータ及び各搬送ローラ42により、上記インクジェットヘッド1の下側において上記主走査方向と垂直な副走査方向（図1及び図2に示すY方向）に搬送されるようになっている。この搬送モータ及び各搬送ローラ42により、インクジェットヘッド1と記録紙41とを副走査方向に相対移動させる相対移動手段が構成されている。

上記インクジェットヘッド1は、図2～図4に示すように、インクを供給するための供給口3a及びインクを吐出するための吐出口3bを有する複数の圧力室用凹部3が形成されたヘッド本体2を備えている。このヘッド本体2の各凹部3は、該ヘッド本体2の上面に上記主走査方向に延びるように開口されていて、互いに上記副走査方向に略等間隔をあけた状態で並設されている。上記各凹部3開口の全長は約1250μmに、幅は約130μmにそれぞれ設定されている。尚、上記各凹部3の開口の両端部は、略半円形状をなしている。

上記ヘッド本体2の各凹部3の側壁部は、約200μm厚の感光性ガラス製の圧力室部品6で構成され、各凹部3の底壁部は、この圧力室部品6の下面に接着固定され

かつ6枚のステンレス鋼薄板を積層してなるインク流路部品7で構成されている。このインク流路部品7内には、上記各凹部3の供給口3aとそれぞれ接続された複数のオリフィス8と、この各オリフィス8と接続されかつ上記副走査方向に延びる1つの供給用インク流路11と、上記吐出口3bとそれぞれ接続された複数の吐出用インク流路12とが形成されている。

上記各オリフィス8は、インク流路部品7において板厚が他よりも小さい上から2番目のステンレス鋼薄板に形成されており、その径は約38μmに設定されている。また、上記供給用インク流路11は上記インクカートリッジ35と接続されており、このインクカートリッジ35より供給用インク流路11内にインクが供給されるようになっている。

上記インク流路部品7の下面には、インク滴を上記記録紙41に向けて吐出するための複数のノズル14が形成されたステンレス鋼製のノズル板9が接着固定されている。このノズル板9の下面是、撥水膜9aで被覆されている。上記各ノズル14は、上記吐出用インク流路12とそれぞれ接続されていて、この吐出用インク流路12を介して上記各凹部3の吐出口3bにそれぞれ連通されており、インクジェットヘッド1の下面において、上記副走査方向に列状に並ぶように設けられている。尚、上記各ノズル14は、ノズル径がノズル先端側に向かって小さくなるテーパ部と、該テーパ部のノズル先端側に設けられたストレート部とからなり、このストレート部のノズル径は約20μmに設定されている。

上記ヘッド本体2の各凹部3の上側には、圧電アクチュエータ21がそれぞれ設けられている。この各圧電アクチュエータ21は、上記ヘッド本体2の上面に接着固定された状態で該ヘッド本体2の各凹部3を塞いで該凹部3と共に圧力室4を構成するCr製振動板22を有している。この振動板22は、全ての圧電アクチュエータ21に共通の1つのものからなっていて、後述の全圧電素子23に共通の共通電極としての役割をも果たしている。

また、上記各圧電アクチュエータ21は、上記振動板22の上記圧力室4と反対側面（上面）において圧力室4に対応する部分（凹部3開口に対向する部分）にCu製

の中間層 25 を介してそれぞれ設けられかつチタン酸ジルコン酸鉛（P Z T）からなる圧電素子 23 と、この各圧電素子 23 の上記振動板 22 と反対側面（上面）にそれぞれ設けられ、該振動板 22 と共に各圧電素子 23 に電圧（駆動電圧）をそれぞれ印加するための Pt 製個別電極 24 を有している。

上記振動板 22、各圧電素子 23、各個別電極 24 及び各中間層 25 は、全て薄膜で形成されたものであり、振動板 22 の厚みは約  $6 \mu\text{m}$  に、各圧電素子 23 の厚みは  $8 \mu\text{m}$  以下（例えば約  $3 \mu\text{m}$ ）に、各個別電極 24 の厚みは約  $0.2 \mu\text{m}$  に、各中間層 25 の厚みは約  $3 \mu\text{m}$  にそれぞれ設定されている。

上記各圧電アクチュエータ 21 は、その振動板 22 ないし各中間層 25 と各個別電極 24 を介して各圧電素子 23 に駆動電圧を印加することにより該振動板 22 の圧力室 4 に対応する部分を変形させることで、該圧力室 4 内のインクを吐出口 3 b ないしノズル 14 から吐出させるようになっている。すなわち、振動板 22 と個別電極 24 との間にパルス状の電圧を印加すると、そのパルス電圧の立ち上がりにより圧電素子 23 が圧電効果によりその厚み方向と垂直な幅方向に収縮するのに対し、振動板 22、個別電極 24 及び中間層 25 は収縮しないので、いわゆるバイメタル効果により振動板 22 の圧力室 4 に対応する部分が圧力室 4 側へ凸状に撓んで変形する。この撓み変形により圧力室 4 内に圧力が生じ、この圧力で圧力室 4 内のインクが吐出口 3 b 及び吐出用インク流路 12 を経由してノズル 14 から押し出される。そして、上記パルス電圧の立ち下がりにより圧電素子 23 が伸長して振動板 22 の圧力室 4 に対応する部分が元の状態に復帰し、このとき、上記ノズル 14 から押し出されていたインクがインク流路 12 内のインクから引きちぎられて、吐出量が例えば  $3 \text{ p l}$  のインク滴として記録紙 41 へ吐出され、該記録紙 41 面にドット状に付着することとなる。また、上記振動板 22 が凸状に撓んで変形した状態から元の状態に復帰する際に、圧力室 4 内には上記インクカートリッジ 35 より供給用インク流路 11 及び供給口 3a を介してインクが充填される。尚、各圧電素子 23 に印加するパルス電圧としては、上記のように押し引きタイプのものでなくても、第 1 の電圧から該第 1 の電圧よりも低い第 2 の電圧まで立ち下がった後に上記第 1 の電圧まで立ち上がる引き押しタイプの

ものであってもよい。

上記各圧電素子23への駆動電圧の印加は、インクジェットヘッド1及びキャリッジ31を主走査方向において記録紙41の一端から他端まで略一定速度で移動させているときに所定時間（例えば $50\mu s$ 程度：駆動周波数20kHz）毎に行われ（但し、インクジェットヘッド1が記録紙41においてインク滴を着弾させない箇所に達したときには電圧が印加されない）、このことで、記録紙41の所定位置にインク滴を着弾させる。そして、1走査分の記録が終了すると、搬送モータ及び各搬送ローラ42により記録紙41を副走査方向に所定量搬送し、再度、インクジェットヘッド1及びキャリッジ31を主走査方向に移動させながらインク滴を吐出させて、新たな1走査分の記録を行う。この動作を繰り返すことによって、記録紙41全体に所望の画像が形成される。

次に、上記記録装置Aに用いるインクについて、以下の実施形態1と実施形態2において詳細に説明する。

#### 実施形態1

本実施形態1に係るインクは、色材と、上記インクジェットヘッド1のノズル14等での乾きを抑制する保湿剤と、該インクの記録紙41への浸透性を高める浸透剤と、水と、この水がない状態で縮重合反応する水溶性物質としての加水分解性シラン化合物と、このシラン化合物が水中でゲル化するのを抑制するゲル化抑制剤とを含有している。

上記シラン化合物は、上記インクジェットヘッド1のノズル14から吐出されたインク滴が記録紙41上に付着してそのインク滴中の水が蒸発したり記録紙41内に浸透したりしたときに縮重合反応をし、このときに色材を取り囲むことにより、記録紙41上の画像が水に濡れても、色材がその水中に染み出すのを防止して、その画像の耐水性を向上させる働きをするものであって、アミノ基を有する有機基を含有するアルコキシシランとアミノ基を含有しないアルコキシシランとの加水分解反応物、又は、アミノ基を含有する加水分解性シランに有機モノエポキシ化合物を反応させた加水分解性シランと窒素原子を含有しない加水分解性シランとを加水分解することにより得

られる有機ケイ素化合物であることが望ましい。

上記色材は、染料又は顔料であることが望ましく、染料は、どのようなものであつてもよいが、水溶性の酸性染料又は直接染料であることが好ましい。

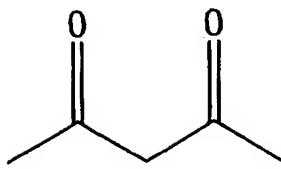
一方、顔料は、次のものが好ましい。すなわち、黒顔料としては、カーボンブラック表面をジアゾニウム塩で表面処理したものや、ポリマーをグラフト重合して表面処理したものが挙げられ、カラー顔料としては、顔料を、ナフタレンスルホン酸塩のホルマリン縮合物、リグニスルホン酸、ジオクチルスルホサクシネット、ポリオキシエチレンアルキルアミン、脂肪酸エステル等の界面活性剤で処理したものが挙げられる。カラー顔料の具体例としては、シアノ顔料では、ピグメントブルー15:3、ピグメントブルー15:4、アルミニウムフタロシアニン等が挙げられる。また、マゼンタ顔料では、ピグメントレッド122、ピグメントバイオレット19等が挙げられる。さらに、イエロー顔料では、ピグメントイエロー74、ピグメントイエロー109、ピグメントイエロー110、ピグメントイエロー128等が挙げられる。

上記保湿剤は、グリセリン等の多価アルコール又は2-ピロリドンやN-メチル-2-ピロリドンのような水溶性の窒素複素環化合物であることが望ましい。

上記浸透剤は、ジエチレングリコールモノブチルエーテル等のような、多価アルコールのモノアルキルエーテルであることが好ましく、その含有量は、インク全体に対して質量百分率で1～50%であることが好ましい。これは、1%よりも少ないと、インクを記録紙41へ浸透させる効果が十分に得られない一方、50%よりも多いと、色材及びシラン化合物の水に対する溶解性が悪化するからである。

上記ゲル化抑制剤は、上記シラン化合物が水中において徐々に縮重合反応等によりゲル化（ポリマー化）するのを抑制するものであって、アセチルアセトン（化学式1参照）又はその誘導体であることが望ましく、このアセチルアセトン誘導体は、アセチルアセトナト錯体又は対称面を有するアセチルアセトン誘導体であることが好ましい。

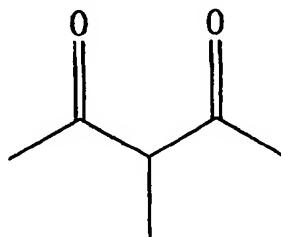
化学式1



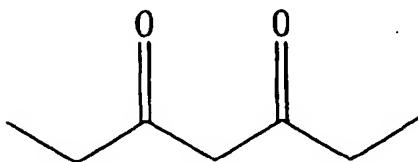
上記アセチルアセトナト錯体の具体例としては、Al (AcAc)<sub>3</sub>、Cu (AcAc)<sub>2</sub>、Zr (AcAc)<sub>4</sub>等が挙げられる。

また、対称面を有するアセチルアセトン誘導体の具体例としては、3-メチルペンタン-2,4-ジオン（化学式2参照）、ヘプタン-3,5-ジオン（化学式3参照）、4-メチルヘプタン-3,5-ジオン（化学式4参照）、マロン酸ジメチルエステル（化学式5参照）、2-メチルマロン酸ジメチルエステル（化学式6参照）、マロン酸ジエチルエステル（化学式7参照）、2-メチルマロン酸ジエチルエステル（化学式8参照）等が挙げられる。

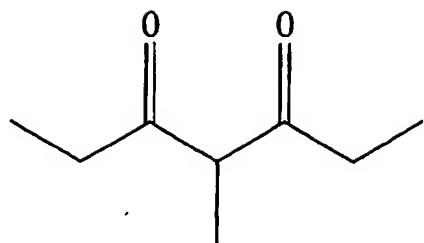
化学式2



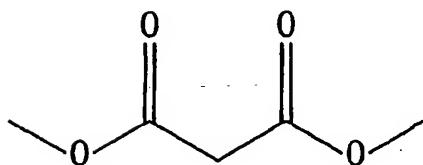
化学式3



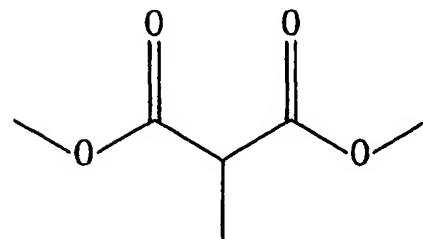
化学式 4



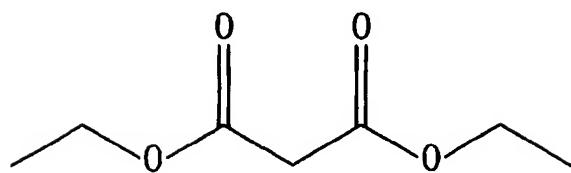
化学式 5



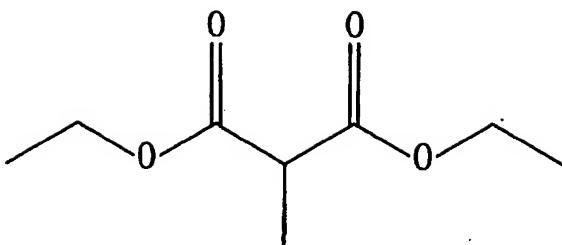
化学式 6



化学式 7



## 化学式 8



上記アセチルアセトン又はその誘導体は、その酸素がシラン化合物の活性部分と水素結合する（特に対称面を有するアセチルアセトン誘導体は、シラン化合物の活性部分が、通常、一列に並ぶので、その活性部分とかなり結合し易い）ため、シラン化合物のゲル化を抑制する。一方、インク滴が記録紙41上に付着してそのインク滴中の水が蒸発したり記録紙41内に浸透したりしたときにはその水素結合が切れてアセチルアセトン又はその誘導体は蒸発したり記録紙41内に浸透したりして、シラン化合物は縮重合反応により色材を取り囲む。

上記ゲル化抑制剤の含有量は、上記シラン化合物に対して質量百分率で0.1～30%に設定することが望ましい。これは、0.1%よりも少ないと、シラン化合物のゲル化を十分に抑制することができなくなる一方、30%よりも多いと、インク滴が記録紙41上に付着してそのインク滴中の水が蒸発したり記録紙41内に浸透したりしたときにおいてシラン化合物の縮重合反応がゲル化抑制剤により阻害され易くなるからである。尚、ゲル化抑制剤の含有量のより好ましい範囲は、シラン化合物のゲル化を抑制しつつ記録紙41上において縮重合反応を阻害しない効果をより確実に得る観点からは、シラン化合物に対して質量百分率で0.5～20%である。

したがって、本実施形態1では、インクジェット記録用インクが、色材と、保湿剤と、浸透剤と、水と、この水がない状態で縮重合反応する水溶性物質としての加水分解性シラン化合物と、このシラン化合物が水中でゲル化するのを抑制するアセチルアセトンやその誘導体等のゲル化抑制剤とを含有するので、インクが長期保存中に二酸化炭素の吸収により酸性に変化したとしても、このゲル化抑制剤によりシラン化合物のゲル化が抑制され、これにより、インク粘度が上昇することなく長期に亘って安定

する。この結果、このインクを長期保存後に用いて記録装置Aにより記録紙41上に画像を形成した場合であっても、また記録装置Aのインクジェットヘッド1におけるヘッド本体2の圧力室4や供給用インク流路11等にインクが充填された状態で該記録装置Aを長期間放置した後に使用した場合であっても、インク滴の吐出不良が生じることはなく、しかも、インク滴が記録紙41上に付着してそのインク滴中の水が蒸発したり記録紙41内に浸透したりしたときには、シラン化合物の縮重合反応が十分に行われて、シラン化合物が色材を確実に取り囲む。よって、長期に亘って画質の低下を抑制することができるとともに、画像の耐水性を高レベルに維持することができる。

尚、上記実施形態1では、水がない状態で縮重合反応する水溶性物質として、加水分解性シラン化合物を含有させたが、インクジェットヘッド1のノズル14から吐出されたインク滴が記録紙41上に付着してそのインク滴中の水が蒸発したり記録紙41内に浸透したりしたときに縮重合反応して色材を取り囲むものであれば、どのようなものであってもよく、このような性質を有するものであれば、通常は、シラン化合物と同様に、水中で徐々にゲル化するために長期保存性が劣るので、本発明を適用することができ、その水溶性物質が水中でゲル化するのを抑制する適切なゲル化抑制剤を含有させればよい。

ここで、上記実施形態1に係るインクとして具体的に実施した実施例について説明する。

先ず、以下の組成（各組成物の含有量は質量百分率であり、ゲル化抑制剤の含有量において括弧内に示す数値はシラン化合物に対する含有量である）からなる28種類のインクジェット記録用インクを作製した（実施例1～実施例28）。

尚、上記実施例1～実施例28の全てにおいて、保湿剤としてグリセリンを、浸透剤としてジエチレングリコールモノブチルエーテルを、加水分解性シラン化合物として有機ケイ素化合物をそれぞれ含有させた。この有機ケイ素化合物は、反応容器に入れた180g(10モル)の水に、100g(0.56モル)のH<sub>2</sub>NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>Si(OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>と166g(1.1モル)のSi(OCH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>との混合物を室

温で一滴一滴加えて、その全量滴下後に60°Cで1時間攪拌することにより得たものである（有機ケイ素化合物（A）という）。

また、ゲル化抑制剤としては、上記化学式1～化学式8のものを含有させ、実施例11～実施例20においては、アセチルアセトンを含有させてその含有量を異ならせた。

さらに、色材としては、実施例1～実施例23では染料を含有させ、実施例24～実施例28では顔料を含有させた。この実施例24～実施例28においては、ゲル化抑制剤としてAl<sub>3</sub>(AcAc)<sub>3</sub>を含有させた。

#### （実施例1）

C. I. アシッドブラック2	…5%
グリセリン	…10%
ジエチレングリコールモノブチルエーテル	…10%
有機ケイ素化合物（A）	…5%
Al <sub>3</sub> (AcAc) <sub>3</sub>	…0.5% (10%)
純水	…69.5%

#### （実施例2）

C. I. アシッドブラック2	…5%
グリセリン	…10%
ジエチレングリコールモノブチルエーテル	…10%
有機ケイ素化合物（A）	…5%
Cu <sub>2</sub> (AcAc) <sub>3</sub>	…0.5% (10%)
純水	…69.5%

#### （実施例3）

C. I. アシッドブラック2	…5%
グリセリン	…10%
ジエチレングリコールモノブチルエーテル	…10%
有機ケイ素化合物（A）	…5%

Zr (AcAc)<sub>4</sub> ... 0.5% (10%)

純水 ... 69.5%

(実施例4)

C. I. アシッドブラック2 ... 5%

グリセリン ... 10%

ジェチレングリコールモノブチルエーテル ... 10%

有機ケイ素化合物(A) ... 5%

3-メチルヘプタン-2, 4-ジオン ... 0.5% (10%)

純水 ... 69.5%

(実施例5)

C. I. アシッドブラック2 ... 5%

グリセリン ... 10%

ジェチレングリコールモノブチルエーテル ... 10%

有機ケイ素化合物(A) ... 5%

ヘプタン-3, 5-ジオン ... 0.5% (10%)

純水 ... 69.5%

(実施例6)

C. I. アシッドブラック2 ... 5%

グリセリン ... 10%

ジェチレングリコールモノブチルエーテル ... 10%

有機ケイ素化合物(A) ... 5%

4-メチルヘプタン-3, 5-ジオン ... 0.5% (10%)

純水 ... 69.5%

(実施例7)

C. I. アシッドブラック2 ... 5%

グリセリン ... 10%

ジェチレングリコールモノブチルエーテル ... 10%

有機ケイ素化合物 (A)	… 5 %
マロン酸ジメチルエステル	… 0 . 5 % ( 1 0 %)
純水	… 6 9 . 5 %

## (実施例 8 )

C. I. アシッドブラック 2	… 5 %
グリセリン	… 1 0 %
ジェチレングリコールモノブチルエーテル	… 1 0 %
有機ケイ素化合物 (A)	… 5 %
2-メチルマロン酸ジメチルエステル	… 0 . 5 % ( 1 0 %)
純水	… 6 9 . 5 %

## (実施例 9 )

C. I. アシッドブラック 2	… 5 %
グリセリン	… 1 0 %
ジェチレングリコールモノブチルエーテル	… 1 0 %
有機ケイ素化合物 (A)	… 5 %
マロン酸ジエチルエステル	… 0 . 5 % ( 1 0 %)
純水	… 6 9 . 5 %

## (実施例 10 )

C. I. アシッドブラック 2	… 5 %
グリセリン	… 1 0 %
ジェチレングリコールモノブチルエーテル	… 1 0 %
有機ケイ素化合物 (A)	… 5 %
2-メチルマロン酸ジエチルエステル	… 0 . 5 % ( 1 0 %)
純水	… 6 9 . 5 %

## (実施例 11 )

C. I. アシッドブラック 2	… 5 %
グリセリン	… 1 0 %

ジエチレングリコールモノブチルエーテル … 10%  
 有機ケイ素化合物 (A) … 5%  
 アセチルアセトン … 0.0025% (0.05%)  
 純水 … 69.9975%

## (実施例 12)

C. I. アシッドブラック 2 … 5%  
 グリセリン … 10%  
 ジエチレングリコールモノブチルエーテル … 10%  
 有機ケイ素化合物 (A) … 5%  
 アセチルアセトン … 0.005% (0.1%)  
 純水 … 69.995%

## (実施例 13)

C. I. アシッドブラック 2 … 5%  
 グリセリン … 10%  
 ジエチレングリコールモノブチルエーテル … 10%  
 有機ケイ素化合物 (A) … 5%  
 アセチルアセトン … 0.025% (0.5%)  
 純水 … 69.975%

## (実施例 14)

C. I. アシッドブラック 2 … 5%  
 グリセリン … 10%  
 ジエチレングリコールモノブチルエーテル … 10%  
 有機ケイ素化合物 (A) … 5%  
 アセチルアセトン … 0.1% (2%)  
 純水 … 69.9%

## (実施例 15)

C. I. アシッドブラック 2 … 5%

グリセリン	… 10 %
ジエチレングリコールモノブチルエーテル	… 10 %
有機ケイ素化合物 (A)	… 5 %
アセチルアセトン	… 0. 25 % (5 %)
純水	… 69. 75 %

## (実施例 16)

C. I. アシッドブラック 2	… 5 %
グリセリン	… 10 %
ジエチレングリコールモノブチルエーテル	… 10 %
有機ケイ素化合物 (A)	… 5 %
アセチルアセトン	… 0. 5 % (10 %)
純水	… 69. 5 %

## (実施例 17)

C. I. アシッドブラック 2	… 5 %
グリセリン	… 10 %
ジエチレングリコールモノブチルエーテル	… 10 %
有機ケイ素化合物 (A)	… 5 %
アセチルアセトン	… 1 % (2.0 %)
純水	… 69 %

## (実施例 18)

C. I. アシッドブラック 2	… 5 %
グリセリン	… 10 %
ジエチレングリコールモノブチルエーテル	… 10 %
有機ケイ素化合物 (A)	… 5 %
アセチルアセトン	… 1. 5 % (30 %)
純水	… 68. 5 %

## (実施例 19)

C. I. アシッドブラック 2	… 5 %
グリセリン	… 10 %
ジエチレングリコールモノブチルエーテル	… 10 %
有機ケイ素化合物 (A)	… 5 %
アセチルアセトン	… 2 % (40 %)
純水	… 68 %

## (実施例 20)

C. I. アシッドブラック 2	… 5 %
グリセリン	… 10 %
ジエチレングリコールモノブチルエーテル	… 10 %
有機ケイ素化合物 (A)	… 5 %
アセチルアセトン	… 5 % (100 %)
純水	… 65 %

## (実施例 21)

C. I. アシッドイエロー 23	… 5 %
グリセリン	… 10 %
ジエチレングリコールモノブチルエーテル	… 10 %
有機ケイ素化合物 (A)	… 5 %
A1 (AcAc) <sub>3</sub>	… 0.5 % (10 %)
純水	… 69.5 %

## (実施例 22)

C. I. アシッドレッド 52	… 5 %
グリセリン	… 10 %
ジエチレングリコールモノブチルエーテル	… 10 %
有機ケイ素化合物 (A)	… 5 %
A1 (AcAc) <sub>3</sub>	… 0.5 % (10 %)
純水	… 69.5 %

## (実施例 2 3)

C. I. ダイレクトブルー 8 6	… 5 %
グリセリン	… 1 0 %
ジェチレングリコールモノブチルエーテル	… 1 0 %
有機ケイ素化合物 (A)	… 5 %
A 1 (A c A c) <sub>3</sub>	… 0 . 5 % (1 0 %)
純水	… 6 9 . 5 %

## (実施例 2 4)

## カーボンブラック

(商品名 CAB-0-JETTM-200、キャボット社製)	… 5 %
グリセリン	… 1 0 %
ジェチレングリコールモノブチルエーテル	… 1 0 %
有機ケイ素化合物 (A)	… 5 %
A 1 (A c A c) <sub>3</sub>	… 0 . 5 % (1 0 %)
純水	… 6 9 . 5 %

## (実施例 2 5)

## カーボンブラック

(商品名 CAB-0-JETTM-300、キャボット社製)	… 5 %
グリセリン	… 1 0 %
ジェチレングリコールモノブチルエーテル	… 1 0 %
有機ケイ素化合物 (A)	… 5 %
A 1 (A c A c) <sub>3</sub>	… 0 . 5 % (1 0 %)
純水	… 6 9 . 5 %

## (実施例 2 6)

## イエロー顔料

(商品名 FUJI SP YELLOW 4223、富士色素社製) … 5 %

グリセリン … 1 0 %

ジエチレングリコールモノブチルエーテル	… 1 0 %
有機ケイ素化合物 (A)	… 5 %
A <sub>1</sub> (A c A c) <sub>3</sub>	… 0 . 5 % ( 1 0 %)
純水	… 6 9 . 5 %

## (実施例 27)

## マゼンタ顔料

(商品名 FUJI SP MAGENTA 9338、富士色素社製)	… 5 %
グリセリン	… 1 0 %
ジエチレングリコールモノブチルエーテル	… 1 0 %
有機ケイ素化合物 (A)	… 5 %
A <sub>1</sub> (A c A c) <sub>3</sub>	… 0 . 5 % ( 1 0 %)
純水	… 6 9 . 5 %

## (実施例 28)

## シアン顔料

(商品名 FUJI SP BLUE 6403、富士色素社製)	… 5 %
グリセリン	… 1 0 %
ジエチレングリコールモノブチルエーテル	… 1 0 %
有機ケイ素化合物 (A)	… 5 %
A <sub>1</sub> (A c A c) <sub>3</sub>	… 0 . 5 % ( 1 0 %)
純水	… 6 9 . 5 %

統いて、比較のために、以下の組成（各組成物の含有量は質量百分率である）からなる2種類のインク（ゲル化抑制剤を含有させていないもの）を作製した（比較例1及び比較例2）。

尚、これら比較例1及び比較例2においては、どちらも浸透剤を含有させてはいない。また、比較例1では、上記各実施例と同じ有機ケイ素化合物(A)を用いたが、比較例2では、以下の方法により作製したもの（有機ケイ素化合物(B)という）を用いた。すなわち、反応容器に入れた100g(0.56モル)のH<sub>2</sub>NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>

$\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ に、49 g (0.66モル) の2,3-エポキシ-1-プロパノールを一滴一滴加えて、その全量滴下後に80°Cで5時間攪拌することにより、アミノ基とエポキシ基とを反応させた加水分解性シランを得た。次いで、新たな反応容器に、120 g (6.67モル) の水と50.6 g (0.2モル) の上記加水分解性シランと30.4 g (0.2モル) の $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$ とを混合したものを一滴一滴加えて、その全量滴下後に60°Cで1時間反応させることにより得たものが、比較例2の有機ケイ素化合物 (B) である。

## (比較例1)

C. I. アシッドブラック2	… 5%
グリセリン	… 10%
有機ケイ素化合物 (A)	… 5%
純水	… 80%

## (比較例2)

C. I. アシッドブラック2	… 5%
グリセリン	… 10%
有機ケイ素化合物 (B)	… 5%
純水	… 80%

次に、上記実施例1～28及び比較例1, 2の各インクを70°Cの雰囲気下に3ヶ月放置して、その後のインクの状態を観察すると共に、放置前後のインク粘度を調べた。

この結果、比較例1, 2の各インクでは、インク粘度が上昇しており、僅かに沈殿物も観察されたが、実施例の各インクでは、ゲル化抑制剤の含有量がかなり少ない実施例11を除いて、インク粘度の変化はなく、凝集・沈殿も全く見られなかった。また、実施例11のインクにおいても、粘度は上昇しているものの、比較例1, 2の各インクよりも上昇度合いは小さく、沈殿量も少なかった。したがって、ゲル化抑制剤を含有させることにより、長期に亘ってシラン化合物のゲル化を抑制することができて、インクを安定させ得ることが判る。但し、ゲル化抑制剤の含有量が少なすぎると

(実施例 11 の場合)、その安定効果が十分に得られなくなるので、安定性の観点からは、その含有量の下限値を、シラン化合物に対して質量百分率で 0.1% に設定することが好ましく、より確実に安定効果を得るためには、0.5% に設定するのがよいことになる。

次いで、上記放置後の実施例 1～28 及び比較例 1, 2 の各インクを用いて、市販のプリンター（上記した記録装置 A の圧電アクチュエータ（但し、圧電素子の厚みは上記実施形態のものよりもかなり大きい）によりインクを吐出させるもの）で普通紙（商品名 Xerox4024、ゼロックス社製）に画像を形成し、この画像を形成した用紙を純水に浸漬した後、室温で放置して乾燥させ、画像のにじみが生じるか否かを調べた。

この結果、比較例 1, 2 の各インクで記録したものでは、画像のエッジ部分でにじみが見られたのに対し、実施例の各インクで記録したものでは、実施例 11, 19, 20 を除いて、にじみは全く見られなかった。また、実施例 11, 19, 20 の各インクで記録したものにおいても、にじみは見られたものの、そのにじみの程度は比較例 1, 2 の各インクで記録したものよりも良好であった。したがって、ゲル化抑制剤によりシラン化合物のゲル化を抑制しておけば、長期保存後においても、高耐水性が得られることが判る。但し、ゲル化抑制剤の含有量が少なすぎると（実施例 11 の場合）、上記の如く安定効果が十分に得られないことから耐水性が僅かに劣る一方、ゲル化抑制剤の含有量が多すぎると（実施例 19, 20 の場合）、インク滴が用紙上に付着してそのインク滴中の水が蒸発したり用紙内に浸透したりしたときにおいてシラン化合物の縮重合反応がゲル化抑制剤により阻害され易くなつて耐水性が若干劣る可能性がある。よつて、耐水性を出来る限り高レベルに維持する観点からは、ゲル化抑制剤の含有量を、シラン化合物に対して質量百分率で 0.1～30% に設定することが好ましく、より確実に高耐水性を得るためには、0.5～20% に設定するのがよいことになる。

## 実施形態 2

本実施形態 2 に係るインクは、上記実施形態 1 と同様に、色材と、インクジェットヘッド 1 のノズル 14 等での乾きを抑制する保湿剤と、該インク（溶媒）の記録紙 4

1への浸透性を高める浸透剤と、水と、この水がない状態で縮重合反応する水溶性物質としての加水分解性シラン化合物とを含有してはいるが、ゲル化抑制剤は含有していない。すなわち、本実施形態2では、ゲル化抑制剤を含有させる代わりに、インクのpHを8～12に設定することにより、インクのゲル化を抑制するものである。尚、インクのpHを8～12に設定した上で、さらにゲル化抑制剤を含有させるようにしてもよい。

上記色材、保湿剤、浸透剤及びシラン化合物の具体的なものは、上記実施形態1で挙げたものと同じであり、浸透剤の含有量も、上記実施形態1と同様に、インク全体に対して質量百分率で1～50%とするのがよい。

上記のようにインクのpHを8～12に設定する理由は、インクのpHが、8よりも小さいと、長期保存中に二酸化炭素を吸収して酸性に変化し、このことでシラン化合物が水中において縮重合反応等により容易にゲル化してしまうと共に、色材が酸性染料である場合には色材が析出してしまう一方、12よりも大きいと、記録装置Aのインクジェットヘッド1におけるヘッド本体2の圧力室部品6、インク流路部品7、ノズル板9等を腐食させたり劣化させたりするからである。

上記インクは、無機アルカリ又は有機塩基の含有により、pHが8～12に設定されたものであることが望ましい。こうすれば、インクのpHを8～12に容易に設定することができる。また、アルカリと塩基との組み合わせにより、緩衝作用（ある程度の酸や塩基の添加又は除去にも拘わらず、水素イオン濃度を略一定に保つ作用）を有する緩衝液を調製しておけば、二酸化炭素を吸収してもpHが変化しないので、より一層好ましい。このような緩衝液を調製するためのアルカリと塩基との組み合わせとしては、水酸化ナトリウムとリン酸二水素ナトリウムとの組み合わせ、水酸化ナトリウムと炭酸水素ナトリウムとの組み合わせ、水酸化ナトリウムと塩化カリウムと組み合わせ（さらに硼酸を添加）等が挙げられる。

上記無機アルカリの具体例としては、アンモニア、水酸化ナトリウム、炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウム、リン酸三ナトリウム、リン酸水素二ナトリウム、リン酸三カリウム、リン酸水素二カリウム等が挙げられ、単独で含有してもよく他の無機物

を含有してもよい。

上記有機塩基の具体例としては、メチルアミン、エチルアミン、ジメチルアミン、ジエチルアミン、ピロリジン、トリメチルアミン、トリエチルアミン等が挙げられ、単独で含有してもよく複数種含有してもよい。

したがって、本実施形態2では、色材と、保湿剤と、浸透剤と、水と、この水がない状態で縮重合反応する水溶性物質とを含有するインクジェット記録用インクのpHが8～12に設定されているので、圧力室部品6、インク流路部品7、ノズル板9等の腐食や劣化を抑制しつつ、インクが長期保存後に酸性に変化するのを防止することができ、インクのゲル化を抑制することができる。この結果、このインクを長期保存後に用いて記録装置Aにより記録紙41上に画像を形成した場合であっても、また記録装置Aのインクジェットヘッド1におけるヘッド本体2の圧力室4や供給用インク流路11等にインクが充填された状態で該記録装置Aを長期間放置した後に使用した場合であっても、インク滴の吐出不良が生じることはなく、しかも、インク滴が記録紙41上に付着してそのインク滴中の水が蒸発したり記録紙41内に浸透したりしたときには、シラン化合物の縮重合反応が十分に行われて、シラン化合物が色材を確実に取り囲む。よって、上記実施形態1と同様に、長期に亘って画質の低下を抑制することができるとともに、画像の耐水性を高レベルに維持することができる。

尚、上記実施形態2においても、水がない状態で縮重合反応する水溶性物質としては、加水分解性シラン化合物に限らず、インクジェットヘッド1のノズル14から吐出されたインク滴が記録紙41上に付着してそのインク滴中の水（溶媒）が蒸発したり記録紙41内に浸透したりしたときに縮重合反応して色材を取り囲むものであれば、どのようなものであってもよい。

ここで、上記実施形態2に係るインクとして具体的に実施した実施例について説明する。

先ず、以下の組成（各組成物の含有量は質量百分率である）からなる16種類のインクジェット記録用インクを作製した（実施例1～実施例16）。この各実施例においては、無機アルカリ又は有機塩基の含有によりインクのpHを8～12に調整した

(実施例2～実施例4及び実施例12では、緩衝液を調製した)。

尚、上記実施例1～実施例16の全てにおいて、保湿剤としてグリセリンを、浸透剤としてジェチレングリコールモノブチルエーテルを、加水分解性シラン化合物として有機ケイ素化合物をそれぞれ含有させた。この有機ケイ素化合物は、有機ケイ素化合物(A)である。

また、色材としては、実施例1～実施例11では染料を含有させ、実施例12～実施例16では顔料を含有させた。

(実施例1)

C. I. アシッドブラック2	… 5%
グリセリン	… 10%
ジェチレングリコールモノブチルエーテル	… 10%
有機ケイ素化合物(A)	… 5%
水酸化ナトリウム	… 0.1%
純水	… 69.9%

pH=12

(実施例2)

C. I. アシッドブラック2	… 5%
グリセリン	… 10%
ジェチレングリコールモノブチルエーテル	… 10%
有機ケイ素化合物(A)	… 5%
水酸化ナトリウム	… 0.2%
リン酸二水素カリウム	… 0.7%
純水	… 69.1%

pH=8

(実施例3)

C. I. アシッドブラック2	… 5%
グリセリン	… 10%

ジエチレングリコールモノブチルエーテル … 10 %  
 有機ケイ素化合物 (A) … 5 %  
 水酸化ナトリウム … 0. 1 %  
 硼酸 … 0. 6 %  
 塩化カリウム … 0. 7 %  
 純水 … 68. 6 %  
 pH = 9. 5

## (実施例 4)

C. I. アシッドブラック 2 … 5 %  
 グリセリン … 10 %  
 ジエチレングリコールモノブチルエーテル … 10 %  
 有機ケイ素化合物 (A) … 5 %  
 水酸化ナトリウム … 0. 1 %  
 炭酸水素ナトリウム … 0. 2  
 純水 … 69. 7 %  
 pH = 10. 9

## (実施例 5)

C. I. アシッドブラック 2 … 5 %  
 グリセリン … 10 %  
 ジエチレングリコールモノブチルエーテル … 10 %  
 有機ケイ素化合物 (A) … 5 %  
 メチルアミン … 0. 5 %  
 純水 … 69. 5 %

pH = 9. 8

## (実施例 6)

C. I. アシッドブラック 2 … 5 %  
 グリセリン … 10 %

ジエチレングリコールモノブチルエーテル … 10 %  
 有機ケイ素化合物 (A) … 5 %  
 ジメチルアミン … 0. 5 %  
 純水 … 69. 5 %  
 pH = 9. 7

## (実施例 7)

C. I. アシッドブラック 2 … 5 %  
 グリセリン … 10 %  
 ジエチレングリコールモノブチルエーテル … 10 %  
 有機ケイ素化合物 (A) … 5 %  
 ピロリジン … 0. 5 %  
 純水 … 69. 5 %

pH = 9. 7

## (実施例 8)

C. I. アシッドブラック 2 … 5 %  
 グリセリン … 10 %  
 ジエチレングリコールモノブチルエーテル … 10 %  
 有機ケイ素化合物 (A) … 5 %  
 アンモニア … 0. 5 %  
 純水 … 69. 5 %

pH = 9. 5

## (実施例 9)

C. I. アシッドイエロー 23 … 5 %  
 グリセリン … 10 %  
 ジエチレングリコールモノブチルエーテル … 10 %  
 有機ケイ素化合物 (A) … 5 %  
 アンモニア … 0. 5 %

純水 … 69.5%

pH = 9.9

(実施例 10)

C. I. アシッドレッド 52 … 5%

グリセリン … 10%

ジエチレングリコールモノブチルエーテル … 10%

有機ケイ素化合物 (A) … 5%

アンモニア … 0.5%

純水 … 69.5%

pH = 9.8

(実施例 11)

C. I. ダイレクトブルー 86 … 5%

グリセリン … 10%

ジエチレングリコールモノブチルエーテル … 10%

有機ケイ素化合物 (A) … 5%

アンモニア … 0.5%

純水 … 69.5%

pH = 9.5

(実施例 12)

カーボンブラック

(商品名 CAB-0-JETTM-200、キャボット社製) … 5%

グリセリン … 10%

ジエチレングリコールモノブチルエーテル … 10%

有機ケイ素化合物 (A) … 5%

水酸化ナトリウム … 0.1%

硼酸 … 0.6%

塩化カリウム … 0.7%

純水 … 68.6%

pH = 9.5

(実施例 13)

カーボンブラック

(商品名 CAB-0-JETTM-300、キャボット社製) … 5%

グリセリン … 10%

ジェチレングリコールモノブチルエーテル … 10%

有機ケイ素化合物 (A) … 5%

水酸化ナトリウム … 0.1%

硼酸 … 0.6%

塩化カリウム … 0.7%

純水 … 68.6%

pH = 9.5

(実施例 14)

イエロー顔料

(商品名 FUJI SP YELLOW 4223、富士色素社製) … 5%

グリセリン … 10%

ジェチレングリコールモノブチルエーテル … 10%

有機ケイ素化合物 (A) … 5%

水酸化ナトリウム … 0.1%

硼酸 … 0.6%

塩化カリウム … 0.7%

純水 … 68.6%

pH = 9.5

(実施例 15)

マゼンタ顔料

(商品名 FUJI SP MAGENTA 9338、富士色素社製) … 5%

グリセリン	… 10 %
ジェチレングリコールモノブチルエーテル	… 10 %
有機ケイ素化合物（A）	… 5 %
水酸化ナトリウム	… 0. 1 %
硼酸	… 0. 6 %
塩化カリウム	… 0. 7 %
純水	… 68. 6 %

pH = 9. 5

(実施例 1 6)

シアン顔料

(商品名 FUJI SP BLUE 6403、富士色素社製) … 5 %

グリセリン	… 10 %
ジェチレングリコールモノブチルエーテル	… 10 %
有機ケイ素化合物（A）	… 5 %
水酸化ナトリウム	… 0. 1 %
硼酸	… 0. 6 %
塩化カリウム	… 0. 7 %
純水	… 68. 6 %

pH = 9. 5

続いて、比較のために、以下の組成（各組成物の含有量は質量百分率である）からなる2種類のインク（無機アルカリ又は有機塩基を含有させていないもの）を作製した（比較例 1 及び比較例 2）。

尚、これら比較例 1 及び比較例 2においては、どちらも浸透剤を含有させてはいな。また、比較例 1 では、有機ケイ素化合物（A）を用いたが、比較例 2 では、有機ケイ素化合物（B）を用いた。

(比較例 1)

C. I. アシッドブラック 2 … 5 %

グリセリン … 10%

有機ケイ素化合物 (A) … 5%

純水 … 80%

pH = 7. 2

(比較例 2)

C. I. アシッドブラック 2 … 5%

グリセリン … 10%

有機ケイ素化合物 (B) … 5%

純水 … 80%

pH = 7. 1

次に、上記実施例 1～16 及び比較例 1, 2 の各インクを 70℃の雰囲気下に 3 ヶ月放置して、その後のインクの状態を観察すると共に、放置前後のインク粘度を調べた。

この結果、比較例 1, 2 の各インクでは、インク粘度が上昇（1 ヶ月程度経過後に上昇し始めた）しており、僅かに沈殿物も観察されたが、実施例の各インクでは、インク粘度の変化はなく、凝集・沈殿も全く見られなかった。したがって、インクの pH を最初に 8～12 に設定しておくことにより、長期に亘ってシラン化合物のゲル化を抑制することができて、インクを安定させ得ることが判る。

次いで、上記放置後の実施例 1～16 及び比較例 1, 2 の各インクを用いて、市販のプリンター（上記した記録装置 A と同様の圧電アクチュエータ（但し、圧電素子の厚みは上記実施形態のものよりもかなり大きい）によりインクを吐出させるもの）で普通紙（商品名 Xerox4024、ゼロックス社製）に画像を形成し、この画像を形成した用紙を純水に浸漬した後、室温で放置して乾燥させ、画像のにじみが生じるか否かを調べた。

この結果、比較例 1, 2 の各インクで記録したものでは、画像のエッジ部分でにじみが見られたのに対し、実施例の各インクで記録したものでは、にじみは全く見られなかった。したがって、インクの pH を 8～12 に設定してシラン化合物のゲル化を

抑制しておけば、長期保存後においても、高耐水性が得られることが判る。

#### 産業上の利用可能性

本発明は、インクジェット式記録装置により記録するためのインクジェット記録用インクに有用であり、そのインクを長期保存後に用いて記録を行った場合でも、画質の低下を抑制することができるとともに、画像の耐水性を高レベルに維持することができる点で産業上の利用可能性は高い。

## 請求の範囲

1. 色材と、保湿剤と、浸透剤と、水と、この水がない状態で縮重合反応する水溶性物質とを含有するインクジェット記録用インクであって、  
上記水溶性物質が水中でゲル化するのを抑制するゲル化抑制剤を含有することを特徴とするインクジェット記録用インク。
2. 水溶性物質は、加水分解性シラン化合物であることを特徴とする請求項1記載のインクジェット記録用インク。
3. ゲル化抑制剤は、アセチルアセトン又はその誘導体であることを特徴とする請求項2記載のインクジェット記録用インク。
4. アセチルアセトン誘導体は、アセチルアセトナト錯体又は対称面を有するアセチルアセトン誘導体であることを特徴とする請求項3記載のインクジェット記録用インク。
5. ゲル化抑制剤の含有量は、加水分解性シラン化合物に対して質量百分率で0：1～30%に設定されていることを特徴とする請求項2記載のインクジェット記録用インク。
6. 色材と、保湿剤と、浸透剤と、水と、この水がない状態で縮重合反応する水溶性物質とを含有するインクジェット記録用インクであって、  
 $pH$ が8～12に設定されていることを特徴とするインクジェット記録用インク。
7. 水溶性物質は、加水分解性シラン化合物であることを特徴とする請求項6記載のインクジェット記録用インク。
8. 無機アルカリ又は有機塩基の含有により、 $pH$ が8～12に設定されていることを特徴とする請求項6記載のインクジェット記録用インク。
9. 色材と、保湿剤と、浸透剤と、水と、この水がない状態で縮重合反応する水溶性物質とを含有するインクジェット記録用インクを備えたカートリッジであって、  
上記インクは、上記水溶性物質が水中でゲル化するのを抑制するゲル化抑制剤を含有することを特徴とするカートリッジ。

10. 色材と、保湿剤と、浸透剤と、水と、この水がない状態で縮重合反応する水溶性物質とを含有するインクジェット記録用インクを備えたカートリッジであって、上記インクのpHが8～12に設定されていることを特徴とするカートリッジ。

11. 色材と、保湿剤と、浸透剤と、水と、この水がない状態で縮重合反応する水溶性物質とを含有するインクジェット記録用インクを備え、該インクを記録媒体に吐出して記録を行う記録装置であって、

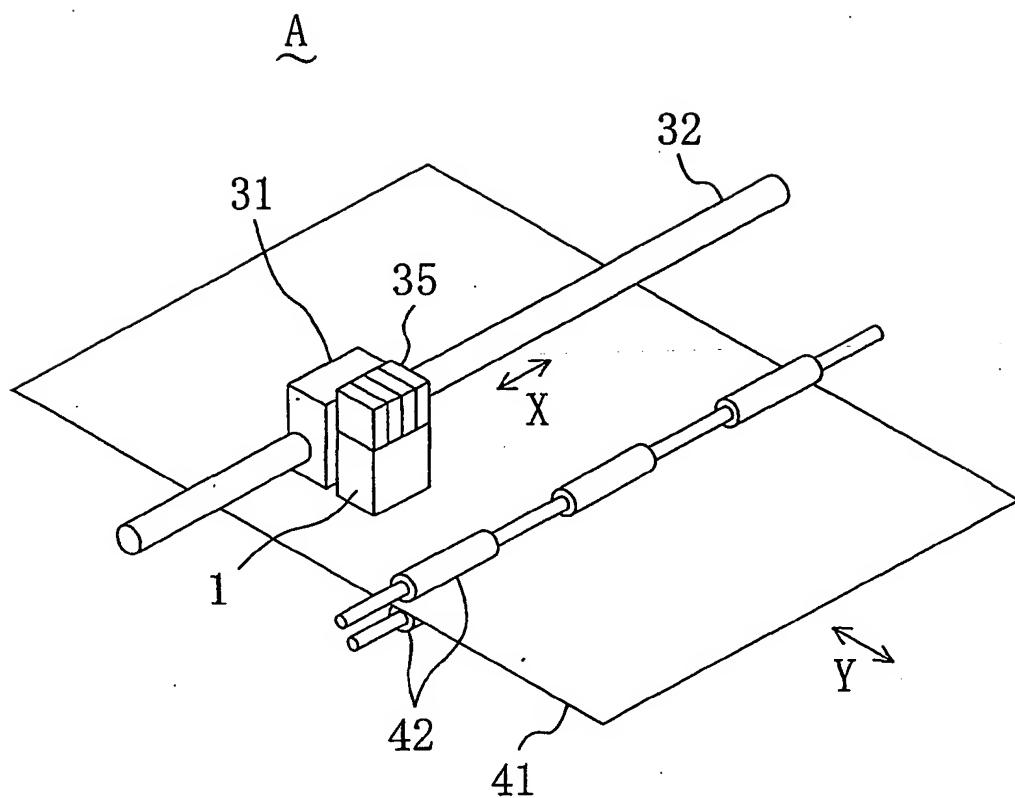
上記インクは、上記水溶性物質が水中でゲル化するのを抑制するゲル化抑制剤を含有することを特徴とする記録装置。

12. 色材と、保湿剤と、浸透剤と、水と、この水がない状態で縮重合反応する水溶性物質とを含有するインクジェット記録用インクを備え、該インクを記録媒体に吐出して記録を行う記録装置であって、

上記インクのpHが8～12に設定されていることを特徴とする記録装置。

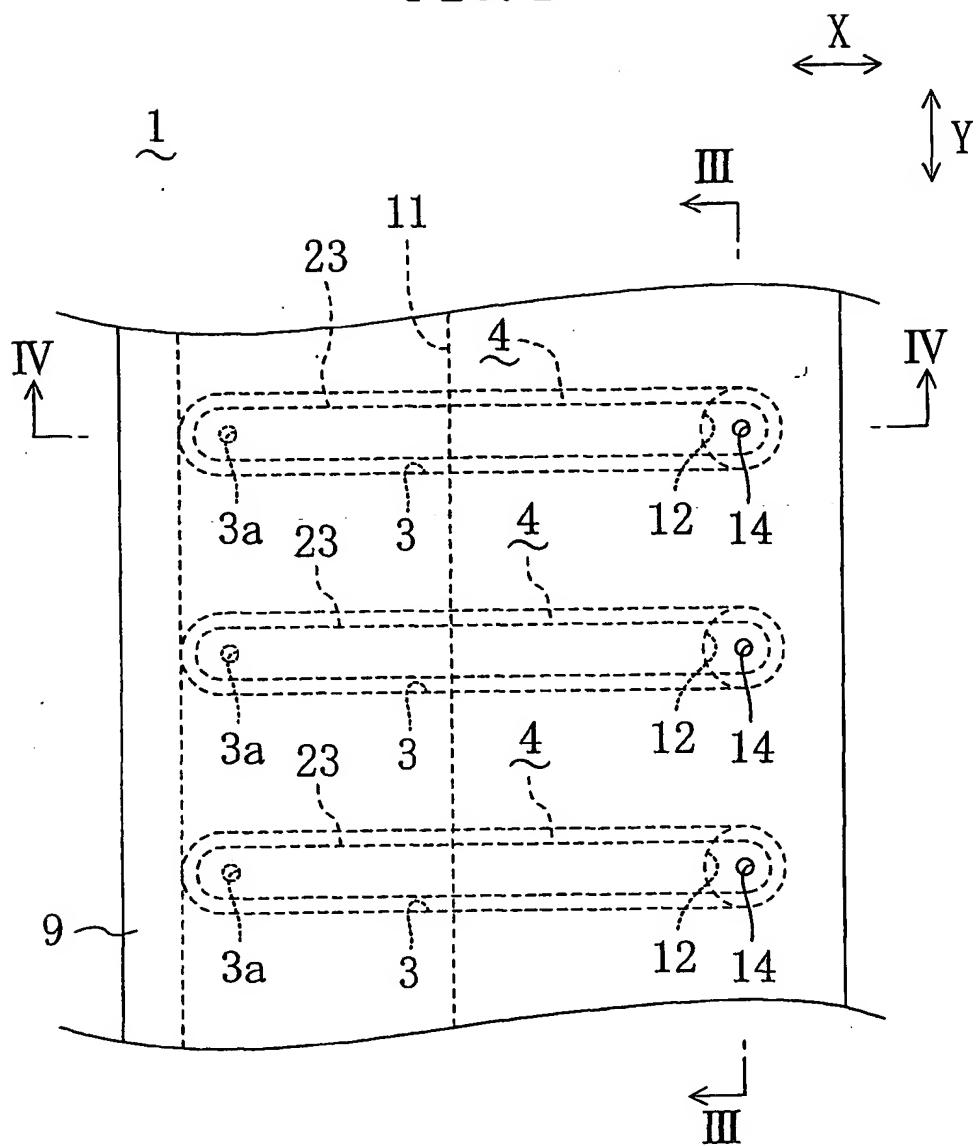
1/3

FIG. 1



2/3

FIG. 2



3/3

FIG. 3

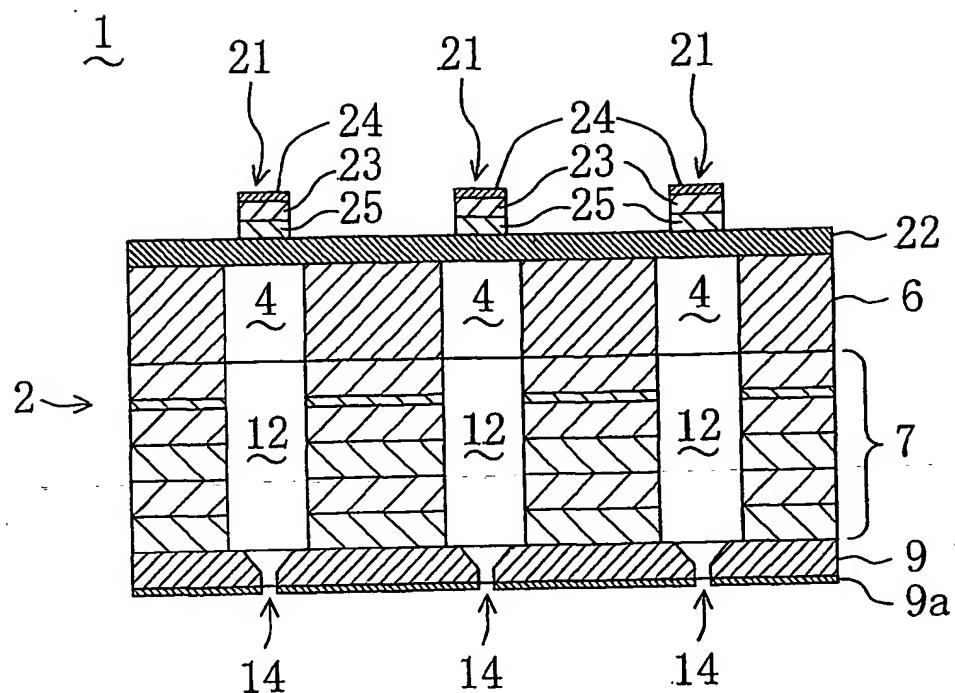
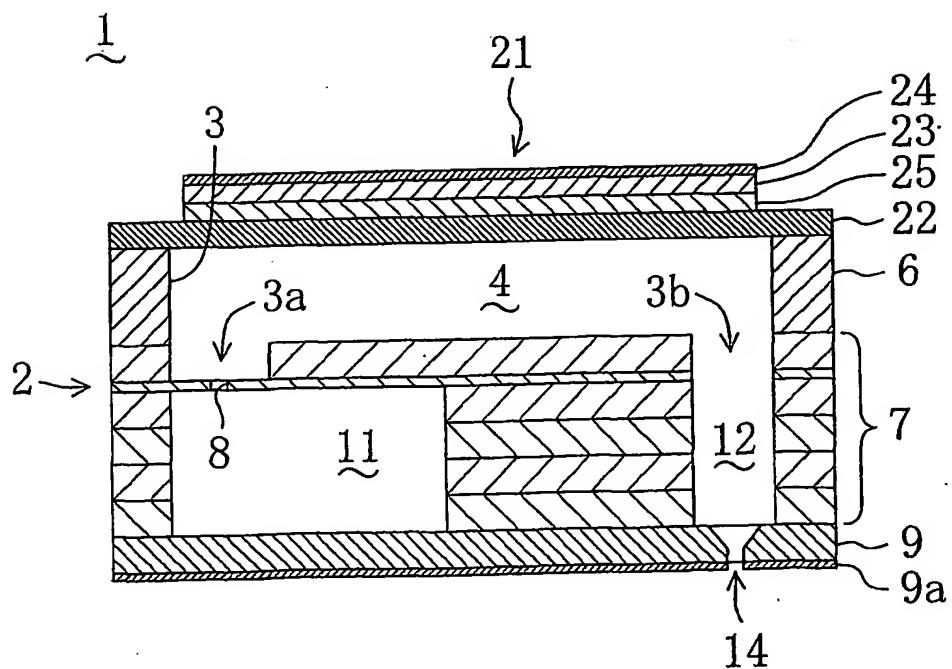


FIG. 4



**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
Int.Cl<sup>7</sup> C09D11/00, B41J2/01, B41M5/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
Int.Cl<sup>7</sup> C09D11/00-11/20, B41J2/00-2-21, B41M5/00-5/40

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y A	EP 1010739 A1 (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.), 21 June, 2000 (21.06.00), Claims; examples & US 6264730 B1 & JP 2000-178494 A	1-5, 9, 11 6-8, 10, 12
Y A	EP 940456 A1 (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.), 08 September, 1999 (08.09.99), Claims; examples & US 6306928 B1 & JP 11-315231 A	1-5, 9, 11 6-8, 10, 12
Y A	EP 856566 A1 (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.), 05 August, 1998 (05.08.98), Claims; examples & US 5935311 A & JP 10-212439 A	1-5, 9, 11 6-8, 10, 12
Y	JP 56-90866 A (Canon Inc.), 23 July, 1981 (23.07.81), Claims; examples (Family: none)	1-5, 9, 11

Further documents are listed in the continuation of Box C.  See patent family annex.

* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family
-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------

Date of the actual completion of the international search 29 May, 2002 (29.05.02)	Date of mailing of the international search report 11 June, 2002 (11.06.02)
--------------------------------------------------------------------------------------	--------------------------------------------------------------------------------

Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

**Box I Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 1 of first sheet)**

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1.  Claims Nos.:  
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:
  
  
  
  
2.  Claims Nos.:  
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:
  
  
  
  
3.  Claims Nos.:  
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

**Box II Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 2 of first sheet)**

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

"An ink for inkjet recording containing a coloring material, a humectant, a penetrant, water and a water-soluble substance which undergo polycondensation in a state free of water" lacks novelty. Accordingly, claims 1 to 5, 9 and 11 have a special technical feature of "to contain a gelation suppressing agent", claims 6 to 8, 10 and 12 have a special technical feature of "to have a pH of 8 to 12". The above two special technical features are different from each other. Therefore, this international application is not a group of inventions which are so linked as to form a single general inventive concept.

1.  As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2.  As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
3.  As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
  
  
  
  
4.  No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

**Remark on Protest**     The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.  
 No protest accompanied the payment of additional search fees.

## A. 発明の属する分野の分類(国際特許分類(IPC))

Int. Cl' C09D11/00, B41J2/01, B41M5/00

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料(国際特許分類(IPC))

Int. Cl' C09D11/00-11/20, B41J2/00-2/21, B41M5/00-5/40

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース(データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y A	EP 1010739 A1 (信越化学工業株式会社) 2000. 06.21, 特許請求の範囲, 実施例&US 6264730 B &JP 2000-178494 A	1~5,9,11 6~8,10,12
Y A	EP 940456 A1 (信越化学工業株式会社) 1999.0 9.08, 特許請求の範囲, 実施例&US 6306928 B1 &JP 11-315231 A	1~5,9,11 6~8,10,12

 C欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献(理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&amp;」同一パテントファミリー文献

## 国際調査を完了した日

29.05.02

## 国際調査報告の発送日

11.06.02

## 国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

## 特許庁審査官(権限のある職員)

井上 千弥子

4V 9356



電話番号 03-3581-1101 内線 3483

## C(続き) 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	EP 856566 A1 (信越化学工業株式会社) 1998. 0 8. 05, 特許請求の範囲, 実施例&US 5935311 A & JP 10-212439 A	1~5,9,11 6~8,10,12
Y	JP 56-90866 A (キャノン株式会社) 1981. 0 7. 23, 特許請求の範囲, 実施例 (ファミリーなし)	1~5,9,11

## 第一欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見（第1ページの2の続き）

法第8条第3項（PCT第17条(2)(a)）の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1.  請求の範囲 \_\_\_\_\_ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。  
つまり、

2.  請求の範囲 \_\_\_\_\_ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、

3.  請求の範囲 \_\_\_\_\_ は、従属請求の範囲であってPCT規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

## 第二欄 発明の単一性が欠如しているときの意見（第1ページの3の続き）

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるとこの国際調査機関は認めた。

「色材、保湿剤、浸透剤、水、水がない状態で縮重合反応する水溶性物質を含有するインクジエット用インク」は新規ではない。そして、請求の範囲1~5、9、11は「ゲル化抑制剤を含有する」点が特別な技術的特徴であり、請求の範囲6~8、10、12は「pHが8~12に設定されている」点が特別な技術的特徴であるから、これら2つの発明の技術的特徴は相違している。したがって、この国際出願は、一般的発明概念を形成するように連関している一群の発明であると認めることができない。

1.  出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求の範囲について作成した。
2.  追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求の範囲について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3.  出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったので、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求の範囲のみについて作成した。
4.  出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったので、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求の範囲について作成した。

## 追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあった。
- 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがなかった。